

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-149491

(43)Date of publication of application : 12.06.1989

(51)Int.CI.

H01L 33/00
C30B 29/06
H01L 21/20

(21)Application number : 62-308294

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 06.12.1987

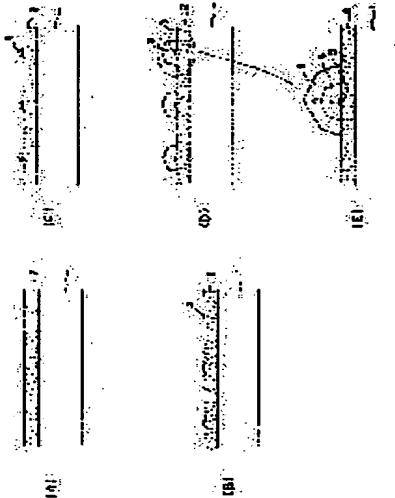
(72)Inventor : YONEHARA TAKAO
TOKUNAGA HIROYUKI
NISHIGAKI YUJI
YAMAGATA KENJI

(54) MANUFACTURE OF LUMINOUS DISPLAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the formation of a required light emitting region independently of a kind of a base substrate by a method wherein a doping material is continuously switched so as to make a semiconductor crystal layer a reverse conductivity type during a growth treating process of a seed single crystal controlled in a face orientation.

CONSTITUTION: A seed single crystal 3 of Si or Ge uniform in orientation is formed on a SiO₂ non-nucleus formation face 2 and GaP is made to grow on Si or Ge through the intermediary of GaAs by means of an MOCVD method. By this process, a GaAs single crystal 4 grows selectively and epitaxially only on a single crystal seed crystal of Si or Ge. Moreover, PH₃ is introduced to form a p-n junction of GaP. And, a heat treatment is performed in a PCI₃ atmosphere, and a single crystal island 5 is made to grow making use of an MOCVD method. When the p-type GaP crystal 5 grows to be a required size, a doping gas is switched from zinc diethyl to hydrogenated selenium to make an n-type GaP crystal 6 grow. A color image display can be constituted by arranging p-n junction type LEDs which are to be accomplished later in an LED array.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-149491

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 L 33/00
C 30 B 29/06
H 01 L 21/20

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月12日

A-7733-5F
8518-4G
7739-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 発光表示装置の製造方法

⑯ 特 願 昭62-308294

⑯ 出 願 昭62(1987)12月6日

⑰ 発明者 米原 隆夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑰ 発明者 徳永 博之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑰ 発明者 西垣 有二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑰ 発明者 山方 憲二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑰ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑰ 代理人 弁理士 福森 久夫

明細書

1. 発明の名称

発光表示装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一枚形成密度の小さな非結晶形成面を有する基体の前記非結晶形成面上に、熱処理によって単結晶化する程度に微小な種子材料を配し、この種子材料を熱処理によって面方位制御された種子単結晶となし、次いで結晶成長処理を施して、前記種子単結晶を種子として半導体結晶を成長させて半導体結晶層を形成する工程を含むP-n接合型の発光表示装置の製造方法であって、該結晶成長処理工程中に、半導体結晶層が反対電極型となるように逆線的にドーピング原料を切り換えることを特徴とする発光表示装置の製造方法。

(2) 非結晶形成面を有する基体は、金属、半導体、磁性体、圧電体又は絶縁体よりなる基板表面に酸化シリコン膜、N SG膜、P SG膜又は、シリコン変化膜が形成された基体である特許請求の範囲第1項に記載の発光表示装置の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、発光表示装置の製造方法に関するものである。

【従来の技術】

発光ダイオード(LED)は用途に応じてさまざまの形状に加工され、あるいは文字体のペイロットランプ、数字表示素子として商品化されている。他方、大面積のLED表示素子としては、幾つもの素子をハイブリッド化したものが試作されているに過ぎない。また、モノリシックの素子としては、数センチ角のキャラクタ表示のものが実用化されているにすぎない。

【発明が解決しようとする問題】

このように、従来のLED素子はダイオードの作成に単結晶の基板を用いているため、表示面積に因して一定の制約がある。

また、単結晶基板の価格が高いために、単一の素子についてみても製造コストの低減は困難である。

特開平1-149491(2)

さらに、化合物半導体単結晶は機械的強度が低いために、素子作成のプロセス中の取扱いには特別の注意を必要とするという欠点がみられる。

よって、本発明の目的は上述の点に鑑み、下地基板の種別に拘りなく所望の発光領域を有する発光表示装置の製造方法を提供する。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、核形成密度の小さな非核形成面を有する基体の前記非核形成面上に、熱処理によって単結晶化する程度に微小な種子材料を配し、この種子材料を熱処理によって面方位制御された種子単結晶となし、次いで結晶成長処理を施して、前記種子単結晶を種子として半導体結晶を成長させて半導体結晶層を形成する工程を含むP-N接合型の発光表示装置の製造方法であって、該結晶成長処理工程中に、半導体結晶層が反対導電型となるように逆系統的にドーピング原料を切り換えることを特徴とする。

【作用】

以下に本発明をよりよく理解するために、本発

融化SiO₂膜等を堆積せしめたような場合である。

結局、別言するならば、非核形成面は、基体の表面がそうである必要はなく、基板と同じか、又は異なる材質である非核形成面を形成する材料を堆積させたものであってもよい。

なお、非核形成面を有する膜を堆積せしめる場合における堆積方法は、例えば、CVD法、スパッタ法、LPE法、MBE法その他の任意の堆積法を用いればよい。

なお、上記において非核形成面とは、核形成密度の小さな表面のことであり、核形成密度が小さいとは、絶対的基準において小さい場合と、種子結晶の表面との比較において小さい場合の両者が含まれる。すなわち、非核形成面に対し種子結晶表面において選択的にエピタキシャル成長が起り種子結晶から成長した結晶が単結晶となり、非核形成面上には、核形成及び堆積が生じなければよいので相対的基準において小さい場合も含まれる。

明の主要な構成要件を項目別に説明を加える。

<基体>

本発明では、まず基体を用意する。基体は、表面に非核形成面（核形成密度が小さい面）を有していればその材質、形状、寸法等には特に限定されず任意の材質、形状、寸法のものを使用できる。

結局本発明で使用される基体は、非核形成面を有していれば良く、それ以外の構成的な要件は必要としない。

ここで、表面に非核形成面を有する基体とは、まず、ある基体自身の表面が非核形成面である場合は当然に該当する。例えば、SiO₂基体（ガラス、石英基板等）があげられる。また、ある基体自身の表面は非核形成面ではなくとも（例えば結晶性の基体の場合）、その基体表面に非核形成面を生ずる材料からなる膜を堆積した場合にも、表面に非核形成面を有する基体に該当する。例えば、金属、半導体、磁性体、圧電体あるいは絶縁体よりなる基板表面に、NSG膜、PSG膜、熱

また、核形成密度は、温度、圧力、添加ガス（HClガス等のエッチングガスを結晶成長を行なうためのソースガスと同時に供給し、核形成を抑制すれば核形成密度は一層低くなる）その他の結晶形成処理時の条件によって変化するが、変化させた条件下で、非核形成面の核形成密度は小さいほどよい。

<種子結晶>

本発明者は、面方位の制御された（すなわち、面方位がほぼ一定の方向に配向ないし揃った）種子結晶を非核形成面に容易に配設する方法について各種の探索を行なったところ、次の方法を発見した。なお、熟膜層を有する種子結晶とは、例えば以下の方法で形成された種子結晶である。

(方法1)

非核形成面に、表面の面方位が方位制御され、かつ、表面の面積が微小な薄膜の種子多結晶を配し、次いで該多結晶を熱処理することにより該結晶を種子単結晶とする方法。

(方法2)

非核形成面に溶融固化されることで単結晶化するに充分微小な大きさを有する、結晶成長の種子となる材料を配し、前記種子となる材料に熱処理を施して溶融固化することで面方位の制御された種子単結晶とする方法。

(方法3)

非核形成面に結晶成長の種子となる材料で形成された微小な非晶質体を配し当該非晶質体に熱処理を施すことにより面方位の制御された種子単結晶とする方法。

(方法4)

非核形成面に発災するに充分薄く、かつ、單一のまま発災するに充分微細な面積を有する、結晶の種子となる材料を配し、該種子となる材料に熱処理を施して発災を生起させることで面方位の制御された種子結晶とする方法。

以上の方法について以下に詳細に説明する。

(方法1の説明)

本発明者は、ある特定の場合に、面方位が制御された多結晶を熱処理すると、制御された面方位

・面積

面積が微小であることは熱処理と関係し、微小であるほど単結晶に変質しやすい。粒径で面積を表わすと、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

・熱処理

面方位制御された微小な面積の結晶の種子多結晶は、熱処理を行うことにより固相で面方位制御された微小な種子単結晶に変質する。

例えば、Si又は、Geからなる数百入の粒径で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さで、最長 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさの方位制御された種子多結晶は、温度 $700\sim1300\text{ }^\circ\text{C}$ で数10分～数時間の熱処理を施す事により該種子多結晶と同一の方位に制御された粒界を含まない種子単結晶に粒成長し変質する。方位制御された種子多結晶の材質、厚さ、大きさ、熱処理の温度のパラメータは、相互に関係するものである。種子多結晶の厚さが薄い程および大きさが小さい程、単結晶化し易

特開平1-149491(3)

は維持されたまま多結晶は異常粒成長して大粒径の単結晶結晶に変質することを発見した。

そして、制御された面方位は維持されたまま単結晶に変質するか否かは表面の面積に関係していることを知見し、該面積が微小の場合に制御された面方位は維持されたまま微小面積中に粒界を含まない単結晶に変質することを確認した。

この現象は、本発明者により発見されたものであり、微小部における異常粒成長（アブノーマルグレイングロウス）、2次再結晶又は表面エネルギーを駆動力とした2次再結晶の作用であると考えられる。

・多結晶

・方位制御

所望の面方位に制御するには、該所望の面方位に応じた堆積法において所定の堆積条件に設定すればよい。

・厚さ

種子多結晶の厚さとしては、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

い。

熱処理の好ましい温度は、種子多結晶の材質の融点の関係から材質により変わる。例えばSi多結晶の時は $800\sim1400\text{ }^\circ\text{C}$ が好ましく、Ge種子多結晶の場合は $600\sim900\text{ }^\circ\text{C}$ が好ましい。

熱処理温度の具体的な温度は上記したとおりであるが、Si、Ge以外の材質の場合は、概略として、 $T_x \times 0.4$ 以上の温度で熱処理を行えばよい。ただし、 T_x は絶対温度における融点である。ただ、多結晶の結晶状態（各種の結晶欠陥の有無、例えば不純物、空孔の存在等）により上記温度は変動するが、その都度、熱処理温度は適宜選択すればよい。

なお、種子多結晶に第3族系の元素であるB、Al、Ga、In、Tlや、第5族系の元素であるP、As、Sb、Bi等の不純物を添加すると粒界に沿って原子の易動度が増加、あるいは粒界を越えて原子がジャンプする頻度が促進され、粒界の易動速度が極めて増速される。すなわ

ち、固相における異常な粒成長が誘起されるので、熱処理に先立ち、多結晶にかかる不純物を注入することが好ましい。

(方法2の説明)

方法2は、成形密度の小さい非成形面に、溶融固化されることで単結晶化するに十分微小な大きさを有する、結晶成長の種子となる材料を配し、前記種子となる材料に熱処理を施して溶融固化することで面方位の制御された種子単結晶とし、該種子結晶を種子として単結晶を成長させることを特徴とする結晶の成長方法である。

・種子となる材料

種子となる材料は非品質でも多結晶でもよい。非品質あるいは多結晶の材料としては、減圧CVD法、プラズマCVD法、光CVD法EB（エレクトロンビーム）蒸着法、スパッタ法、MBE法などで堆積した非品質シリコン、非品質ゲルマニウム、結晶方位のそろっていない多結晶シリコン、結晶方位のそろっていない多結晶ゲルマニウム、配向した（基板に垂直な結晶方位

方法3の非品質体としては減圧CVD法、プラズマCVD法、光CVD法、EB（エレクトロンビーム）蒸着法、スパッタ法、MBE法などで堆積した非品質シリコン、非品質ゲルマニウム、などを用いることができる。

非品質体は微小である。その厚さには特に限られないが、1μm以下が好ましく、0.5μm以下がより好ましい。また、パターニングされた領域の大きさは、10μm角以下が好ましく、5μm角以下がより好ましい。

・熱処理

方法3における熱処理は、T₀ × 0.4以上が好ましい（ただし、T₀は絶対温度における融点）。

なお、種子結晶の材料としてSiを例にとると、実際のSiの融点は約1420～1450℃であり、単結晶化するための温度も高温度となり、実際のプロセスには高溫すぎて必ずしも好ましくない。そこで、不純物（例えばP）をドーピングした。Pを高濃度にドーピングすることに

特開平1-149491 (4)
がほぼそろった）多結晶シリコン、配向した多結晶ゲルマニウムなどを用いることができる。

この種子となる材料は後述する溶融固化されることで単結晶化するに十分微小な大きさである。なお、この材料を以下スポット状の膜あるいは微粒子ということがある。

・溶融固化

本方法では、上記スポット状の膜に熱処理を施して溶融固化することで面方位の制御された種子単結晶とする。スポット状の堆積膜を溶融固化して種子単結晶に変えるためには、例えはエネルギー・ビームを照射すればよい。照射するエネルギー・ビームとしては、各種レーザー（例えはCO₂レーザー、エキシマレーザー、Arレーザー）、電子線、各種ランプなどを用いることができる。

なお、熱処理条件によっては面方位が制御されないことがあるが、照射条件、冷却条件等を適宜選択することにより面方位を制御する。

(方法3の説明)

よって熱処理可燃温度は約800℃まで一気に下がる。この事実によって非品質Siの熱処理法がプロセス温度付近でより一層実用的に達成できる。

ドーピング元素としては、例えはP、Asの第5族元素あるいはBの第3族元素が好ましい。その量としては1×10²¹/cm³以上が好ましく、より好ましくはドーピング元素のSiに対する固溶限付近がよい。ただし、固溶限は各元素によって、また、温度によって異なる。例えは、Siに対してAsは約2×10²¹/cm³、Pは約1×10²¹/cm³、Bは約4×10²⁰/cm³～6×10²⁰/cm³である。

また、この熱処理法による単結晶化は、多結晶を用いても充分可能であることもわかっているが、非品質の方が多結晶に比べてアニール効果（すなわち、単結晶化のしやすさ）が大きい。

本方法において形成した単結晶種子には、(111)配向性がある。何故非品質Siを用いてアニールしたもののが(111)面を形成するか

はまだはっきりとはわかっていないが、活性化されたS Iが再結晶化する際に、(111)面を基板平行面にする再結晶化が最もエネルギー的に安定しているためだと考えられる。

(方法4の説明)

・種子となる材料

種子となる材料は、多結晶でも非品質でもよく、また、その材料としては、Ge, Si等があげられる。

この材料の厚さは、後述する熱処理を施した時に凝集するに充分高い厚さである。例えば、0.1μm以下の膜厚が好ましい。

また、面積として、單一のまま凝集するに充分微細な面積を有する。例えば、バーニングで径で7μm以下が好ましく、2μm以下がより好ましい。

以下この材料を超薄膜という場合がある。

・熱処理・凝集

本発明では上述した結晶の種子となる材料に熱処理を施して凝集を生起させる。すなわち、上述

く單一性は保持される。

以上の4つの方法において、種子結晶は同一基板に1個のみ配設してもよいし複数個配設してもよい。1個配設する時、基板に配する多結晶膜の位置は、成長する結晶における中心の位置とほぼ一致する。

また、複数個配設する場合においては、位置及び粒径が制御された多結晶膜を留む場合には各種子結晶間の距離を成長させたい各單結晶の大きさに合わせればよい。

<結晶形成処理>

本発明においては、基板の非核形成面に種子結晶を配設した後、結晶形成処理を行なう。結晶形成処理とは、種子單結晶を種子として結晶成長をせしめ、より大きな單結晶とする処理である。

結晶形成処理の方法としては、例えば、CVD法、LPE法、MOCVD法等があげられるが、もちろんこれらの方針以外の方法を用いてよい。

なお、結晶成長させる材質は、種子單結晶の材

特開平1-149491(5)

した結晶の種子となる材料に融点以下の温度で熱処理を施すと(例えばAr中で750℃×1時間)、あたかも、液相の様に凝集現象が起こり、該超薄膜は凝集体となる。そして、その特徴的な点は、形成された凝集体は、単結晶であり、かつ、その面方位は一定の方位を有しているという点である。つまり、本方法は、凝集時単結晶化現象を利用し、方位の揃った種子単結晶を配置する。なお、上記の凝集現象は、表面エネルギーを最小にするため、固相でも原子が移動することを示している。

結局、本方法の結晶の種子となる材料のような超薄膜の場合、体積に対する表面積の占める割合が著しく増大し、その結果、表面エネルギーの減少を駆動力として融点よりはるかに低い温度で凝集現象が起こる。なお、他の材料の場合にも同様の現象が得られる。

また、本発明における結晶の種子となる材料は、單一のまま凝集するに充分微細な面積を有しているので、熱処理によって分裂することはな

く同一でもよいし異なってもよい。例えば、種子單結晶をGeとした場合、結晶成長させる材質はGe, Si, GaAs, GaAlAsその他の化合物半導体とすることができる。また、種子單結晶がSiの場合にも同様に結晶成長させる材質はGe, Si, GaAs, GaAlAsその他の化合物半導体とができる。

以下に結晶成長の作用を説明する。

その基本原理は、選択エピタキシャル成長とエピタキシャル核方法成長の原理にある。選択エピタキシャル成長を説明する前に、本発明の理解を容易にするために、一般的な結晶成長のメカニズムを以下に説明する。

・一般的メカニズム

堆積面の基板が、飛来する原子と異なる種類の材料、特に非品質材料よりなる場合、飛来する原子は基板表面を自由に拡散し、又は、再蒸発する。そして原子回転の衝突の末、核が形成され、その自由エネルギーGの変化△Gが最大となるような核(この核は一般に安定核、成長核あるいは臨

特開平1-149491(6)

界核と呼ばれる) の大きさ r_c 以上になると、 ΔG は減少し、核は安定に三次元的に成長を続け、島状となる。

このように核が成長して島状になり、更に成長して島同志が接触して網目状に基板表面を覆い、最後に連続膜となって基板表面を完全に覆う。このような過程を経て基板上に薄膜が堆積する。特に基体が非品質の場合に良好な多結晶薄膜となる。

・選択エピタキシャル成長

上記した一般的成長に対し、選択エピタキシャル成長の場合は、表面エネルギー、付着係数、表面拡散速度等の結晶成長下過程での核形成を左右する因子の材料間での差を利用して、基板上に選択的にエピタキシャル成長を行なわしめるものである。

すなわち、基体上における安定核の発生を抑止し(従って、基体からの結晶成長は生じない)、種子単結晶表面からのみエピタキシャル成長を行なわしめるものである。



の反応も起こり得る。また、吸着原子と反応する添加ガスを送る亦も可能であり、吸着原子は全てエッティングされてしまう。例えば Si, Ge に対して HC₂ が有効である。主に、H₂ガスの SiO₂ 基板表面吸着によって、Si の SiO₂ 上の吸着サイトが皆無となる事もある (W.A.P. Classen & Blaauw, J. Electro-chemical Society, 128, 1353, 1981)。

このような非核形成とする条件は、温度、圧力、供給される原料ガスの流量等で調整すればよい。

さらに、本発明では、種子単結晶の表面の方位は方位制御されており、表面が方位制御された単結晶を種子単結晶として選択エピタキシャル成長と横方向エピタキシャル成長を行うと、表面から成長した単結晶の面方位は一定しており、その単結晶に半導体装置を形成した場合にその特性が一定していることは、本発明による幾多の実験により確認されているところである。

本発明では、基体表面は非核形成面であるので、かかる、安定核の発生は抑制され、種子単結晶のみから選択的に結晶成長が生ずる。

さらに、本発明においては、種子単結晶表面から次第に結晶は、横方向にもエピタキシャル成長し、やがて基体を覆う形で単結晶が形成されていく。

なお、非核形成面となる理由は、次のように考えられる。

一般的には飛来原子の基板表面上で表面拡散距離が異常に大きいか、あるいは吸着係数が異常に小さい事に起因する。また、飛来原子と基板物質が化学反応を起こし、生成物質の蒸気圧が高く、蒸発してしまう事もある。

例えば、Si を SiO₂ 基体上に 900℃ 以上で堆積させると、



となり Si は堆積できない (T. Yonebara et al., J.A.P. 53, P. 6839, 1982)。

また、

以上のように結晶形成処理の成長させる材料としては、Ge, Si, GaAs, GaAlAs 等があげられる。すなわち、ホモエピタキシャル成長、ヘテロエピタキシャル成長のどちらをも行なうことができる。

本発明の非品質絶縁基板上の単結晶シリコン粒子を単結晶のまま 2 次元的あるいは 3 次元的に成長させる方法としては、CVD エピタキシャル成長法や液相エピタキシャル成長法などを用いることができる。CVD エピタキシャル成長法に用いるソースガスとしては、SiH₄, SiH₂Cl₂, SiHCl₃, SiCl₄, Si₂H₆ などが用いられる。エッティングガスとしては HC₂, F₂, Cl₂, CHF₃, CF₄, CCl₂F₂, CCl₂F 等などを用いることができる。このエッティングガスの存在が、SiO₂ 上へのシリコンの直接堆積をおさえるのに重要である。基板温度はソースガスの種類により異なるが、800~1100℃、圧力は減圧がよく、20~200 Torr 程度である。液相エ

特開平1-149491(7)

ピタキシャル成長法のソース溶液としては、 S_n を溶媒とした Si 溶液、 Ga を溶媒とした Si 溶液などを用いることができる。 Si 溶媒の場合、例えば成長温度 $900^{\circ}C$ 、冷却速度 $0.2^{\circ}C/min$ で結晶成長が可能である。

また、本発明の非晶質絶縁物基板上のゲルマニウム単結晶粒子を種子にて $GaAs$ などの単結晶をヘテロエピタキシャル成長させて大きな $GaAs$ などの単結晶を得る方法としてはMOCVD法、液相エピタキシャル法などがある。

なお、ドーピングガスの切り換え等について実施例で詳述する。

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

第1図(A)～第1図(I)は本発明を適用した GaP 発光ダイオードの一実施例を示す作製工程図である。

基板1の表面に SiH_4 と O_2 を用いたCVD法またはスパッタ法で非核形成面となる

た。

次に、ステッパーを用いたフォトリソグラフと SF_6 ガスによる反応性イオンエッチング(RIE)により、格子状に $100\mu m$ 間隔で配列した $1\mu m$ 角の微小な多結晶が 5×100 個存在する部位を残し、その他の部分をエッチングした。

次に、熱処理炉にて N_2 ガス中で $1100^{\circ}C \times 30\text{ min}$ 熱処理を行った。熱処理後、透過電子顕微鏡で結晶粒界の有無を調べたところ、 $1\mu m$ 角の中に結晶粒界はなかった。

(種子結晶作型例1-2)

本例では、 Si 多結晶を出发種子結晶とし、 $<100>$ の面方位を持ち、単結晶同士の粒界の位置及び単結晶の粒径が制御された単結晶群を得た。ここで単結晶群とは単結晶同士が隣接して集合したものである。

次に、実施例1とは温度条件を異ならしめ、 SiO_2 膜上にLPCVD法により以下の条件で、出发種子結晶となる薄膜の Si 多結晶を形成

SiO_2 膜2を 1000 入程度堆積した(第1図(A))。

次に、種子結晶の作型例を述べる。

(種子結晶作型例1-1)

本例ではこの SiO_2 層が非核形成面を形成している。次に、この SiO_2 層上に、LPCVD法により以下の条件で Si 薄膜を形成した。

圧 力: 1.0 Torr

使用ガス: SiH_4 (He希釈)

温 度: $650^{\circ}C$

膜 厚: 500 \AA

X線回折によりこの Si 薄膜の面方位を測定したところ、その面方位は $<110>$ であり、他の方位は観察されなかった。

また、この Si 薄膜を透過電子顕微鏡で観察し、その粒径を測定したところ、約 500 入の多結晶薄膜である事がわかった。

この得られた Si 薄膜に、 $POCl_3$ によるリンガラス堆積(条件: $950^{\circ}C$, 30 min)により $7.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のPをドーピングし

た。

圧 力: 1.0 Torr

使用ガス: SiH_4 (He希釈)

温 度: $700^{\circ}C$

膜 厚: 500 \AA

X線回折でこの Si 薄膜の面方位を測定したところ、その面方位は $<100>$ であった。実施例1と同様に、この Si 単結晶の粒径を測定したところ、約 500 入の多結晶薄膜である事がわかった。

この得られた薄膜の Si 多結晶に、イオン注入により、 $7.5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ のPをドーピングした。

次に、ステッパーを用いたフォトリソグラフと、 SF_6 ガスによる反応性イオンエッチング(RIE)で、 $100\mu m$ 間隔で格子状に配列した $1\mu m$ 角の Si 多結晶を 500×500 個残し、その他の部位をエッチングした。

次に、熱処理炉にて N_2 ガス中で、 $1100^{\circ}C \times 30\text{ min}$ 熱処理を行った後、透過電子顕微鏡

で詳細に調べた結果、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 角の中に結晶粒界はなかった。

(種子結晶作製例1-3)

本例では出発種子結晶としてGe多結晶を用いた例である。

以下に本実施例を詳細に説明する。

8 cm 角の Al_2O_3 基板に、 SiO_2 層を、常圧CVD法により400°Cで、500Å厚に堆積した。

次に、RFスパッタ法により以下に示す条件でGe薄膜を形成した。

圧 力: 3 mTorr

使用ガス: Ar

パワー: 50W

温 度: 600°C

膜 厚: 500Å

形成されたGe薄膜は、 $<100>$ に配向したGe多結晶薄膜だった。

このGe多結晶膜にPを $5 \times 10^{20}/\text{cm}^2$ でイオン注入した。本実施例ではこのGe多結晶膜

にバターニングした。

次にスポット状の非品質シリコン膜3が50Å間隔に多数形成された石英ガラス基板1をレーザーハニールとCVDとを行う結晶製造装置のレーザーハニール室にセットし、基板温度を450°Cに保った。石英窓を通して出力4WのArイオンレーザーを光学系を用いることによりレーザースポット径約80Åに絞り、基板を移動しながらレーザーを走査し照射した。その結果スポット状の非品質シリコン膜が溶融固化し、シリコン単結晶微粒子4に変わった。この微粒子が単結晶であることはTEM(透過電子顕微鏡)観察により確認した。加えて、その面方位は $<100>$ に据っていた。

なお、非品質 SiO_2 上の非品質シリコン膜をレーザー照射で溶融固化し再結晶化したとき、面方位が (100) になりやすいのは、シリコンと非品質 SiO_2 との界面エネルギー(interfacial energy)が、シリコンの結晶面が (100) のとき最小になるためと考えられてい

特開平1-149491(8)

が出发種子結晶となる。

次に、フォトリソグラフと $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ による化学エッティングでGe多結晶薄膜 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 角を格子状に $100\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で 50×100 個の部位を残し、その他の部分を除去した。

次に、熱処理炉にて、 N_2 ガス中で850°C × 30分の熱処理を行なった。熱処理炉より取り出し、ランダムに30個所のGe結晶について、透過電子顕微鏡により観察したところ $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 角中に結晶粒界はなかった。

(種子結晶作製例2-1)

非結晶形成表面としての SiO_2 上に減圧CVD法で非品質シリコン膜2を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 堆積した(第1図(A))。堆積条件は、 SiH_4 ガス流量 50 sccm 、ガス圧力 0.3 Torr 、基板温度 560°C 、堆積時間1時間とした。この薄膜をX線回折で調べて、非品質であることを確認した。

次にフォトグラフ工程により、非品質シリコン膜2を直径約1μmのスポット状に $50\text{ }\mu\text{m}$ 間隔

にバターニングした。

(種子結晶作製例2-2)

SiO_2 基板上に減圧CVD法で多結晶シリコン膜を $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 堆積した。堆積条件は、 SiH_4 ガス流量 50 sccm 、ガス圧力 0.3 Torr 、基板温度 700°C 、堆積時間30分とした。この多結晶シリコン膜をX線回折で調べたところ、 (100) 面が基板に平行となるように強く配向した膜であった。

次に通常の半導体のフォトリソグラフ工程により、多結晶シリコン膜を直径約1μmのスポット状に $50\text{ }\mu\text{m}$ 間隔にバターニングした。

次に出力4WのArイオンレーザーを光学系でレーザースポット径約80Åに絞り、基板を移動しながらレーザーを走査し照射した。その結果スポット状の多結晶シリコン膜が溶融固化し、シリコン単結晶微粒子に変わった。この微粒子が単結晶であることはTEM(透過電子顕微鏡)観察により確認した。かつ、方位は $<100>$ であった。

特開平1-149491(9)

(種子結晶作製例2-3)

SiO_2 基板上に、RFスパッタ法で多結晶ゲルマニウム膜を0.4 μm 堆積した。

堆積条件は、ターゲットとして多結晶ゲルマニウムを用い、Arガス圧力3 mTorr, RFパワー50W, 基板温度600°C, 堆積時間10分とした。この多結晶ゲルマニウム膜をX線回折で調べたところ、(100)面が基板と平行となるよう強く配向した膜であった。

次にフォトリソグラフ工程により、多結晶ゲルマニウム膜を直径約1 μm のスポット状に50 μm 間隔にバーニングした。

次に、出力4WのArイオンレーザーを光学系でレーザースポット径約80 μm に絞り、基板を移動しながらレーザーを走査し照射した。その結果スポット状の多結晶ゲルマニウム膜が溶融固化し、ゲルマニウム単結晶微粒子に変わった。この微粒子が単結晶であることはTEM観察により確認した。方位は<100>であった。

(種子結晶作製例3-1)

熱拡散法の両方で行った。リンのドープ量は両方とも、 $7.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。

上記堆積膜をフォトリソグラフで緻密にバーニングして、微小堆積膜とした。また、先に述べたように、a-SiはEB蒸着装置でも形成可能なので、マスクを付けてEB蒸着し、バーニングされた微小堆積膜を直接形成することもできる。

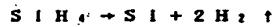
バーニングして得られた微小堆積膜をアニールすると、バーニングされている個々の領域は全て単結晶化している。

この現象は、“Y.Wada and S.Nishimatsu, J. Electron Soc. 121S, 1499(1978)”において知られているもので、“abnormal grain growth”: AGG(異常粒成長)と以後呼ぶことにする。

バーニングされていない隣接のa-Siの場合、リンが高濃度にドープされていると約500 °C前後で1次の粒成長(AGGではなく)が始まると。これは1つ1つの粒子の直径が数十～数百入るものであり、いわゆる多結晶化の始った段階で

非晶質絶縁基板上に面方位が<111>に揃ったSi種子結晶を形成する例を説明する。

不純物を高濃度にドーピングした非晶質Si(以下、a-Siと表す)を前記 SiO_2 膜上に堆積した。a-Siの堆積は、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD等で形成可能であり、本例では減圧CVD装置を用いて、



の反応により、a-Siを堆積させた。このときの堆積条件は SiH_4 流量: 50 SCCM, 温度: 560°C, 圧力: 0.3 Torrであり、膜厚は1000 Åであった。この堆積膜をX線回折で調べたところ、完全な非晶質であることを確認した。

そして、この後に堆積膜中にリンをドーピングした。リンのドーピング方法は、前記堆積膜1を形成する際に、ドーピングガス PH_3 (ホスフィン)を混入させながら、リンドーピング膜を直接堆積する方法もあるが、本例では、P+イオンのイオン注入法と、液体ソース POCl_3 を用いた

ある。この段階では異常(Abnormal)な成長とはまだ言えないが、温度が800°Cを越えたあたりから、2次の粒成長(AGG)が始まり、多結晶の個々の結晶粒が一気に数μmオーダーまで大粒径し、最大10 μm 以上の単結晶領域も得ることができる。しかしながら、単結晶の領域が大きくなつたとは言え、粒界の位置はこの段階では制御されていない。

そこで本例では、任意の位置に種子結晶を配し、それを選択的にエピタキシャル成長させることによって、粒界の位置、及び粒径を制御することが可能になっている。

本例のもう1つの大きな特徴は、この様にして得られた種子結晶の基板に垂直な面方位が<111>方向に揃っている点にある。これは非晶質の堆積膜を用いた場合は特に特有な減少である。何故、非晶質Siを用いてアーニールしたものが<111>面を形成するのかはまだはっきりとはわかっていないが、活性化されたSiが再結晶化する際に、<111>面を基板平行面にする再

特開平1-149491(10)

結晶化が最もエネルギー的に安定しているためだと考えられる。

(種子結晶作製例4)

基体上に、RFスパッタ法により、600°Cで、Geよりなる超薄膜(本例では200Å)を堆積した。この超薄膜の面方位は<100>であった。

次に、2μm角で、50μm間隔にバーニングする。バーニング法としては、フォトリソグラフと反応性エッチャングを用いた。

次に、Ar中で、750°C×1時間熱処理する。かかる熱処理を行なうと、超薄膜は、あたかも、液相の様に凝集現象が起り、凝集体が得られた。

透過電子顕微鏡による観察から、各々のGe凝集体は内部に粒界をもたない単結晶であり、<100>に面方位が揃っていることが確認された。すなわち、面方位は熱処理前の面方位が維持されていた。

以上の種子結晶作製例によって、SiO₂非核

GeAs単結晶が単結晶種子結晶SIあるいはGe上にのみ選択エピタキシャル成長する。

更に、PH₃を導入し、以下の条件でGePのp-n接合を形成した。

PC2：雰囲気中で900°C、10分間熱処理を行い、次にMOCVD法を使ってGePの単結晶島5を成長させた。原料にはトリメチルガリウム(TMG)およびPH₃を用いた。PH₃は反応管へ導入される直前に熱クラッキング法によって分解し、供給した。V/III比(III族に対するV族のモル比)は2.1であり、希釈ガスはH₂である。反応圧力は常圧、基板温度は850°Cである。

P型GePを成長させるために、ジエチル亜鉛(DEZn)を0.02%混入させた。

P型GeP結晶5が所望の大きさまで成長したところで、ドーピングガスをDEZnから水素化セレン(H₂Se)へ切り替えてn型GeP結晶6を成長させた。H₂Seは0.05%混入した(第1図(D)～(E))。

形成面上にSIあるいはGeの方位の揃った種子単結晶を形成した(第1図(B))。

以下、結晶作製及び装置作製例1GeAsを介してGePをSIあるいはGe上への選択的ヘテロエピタキシャル成長をMOCVD法で行った例を示す。

結晶作製及び装置作製例2には、LPE(液相成長法)で行った例を示す。

(結晶作製及び装置作製例1)

MOCVD法により下記の条件で、GeAsを介してGePをSIあるいはGe上へ結晶形成処理を施した。

基板温度：670°C

使用ガス：アルシン(AsH₃)

50SCCM

トリメチルガリウム(TMG)

2SCCM

キャリアガス流量：30L/min

処理時間：10min

本処理により第1図(C)に示すように、

成長した単結晶島5.6を機械的研磨により平坦化した(第1図(F))。

レジストでネガのパターンを作った後、Au-Ni(20:1)を3000Å蒸着した。溶剤を使ってレジストを溶かし、不要な部分をリフトオフしてn側電極7を形成した。さらに、H₂雰囲気550°Cで2分間加熱した(第1図(D))。

SiO₂膜8をスパッタ法で4000Å堆積し、次にフォトリソグラフ技術を用いてn層へのコンタクトホールを形成した(第1図(H))。

次に、Ag-In-Zn合金よりなる電極9をコンタクトホールに堆積した(第1図(I))。

以上述べたGePのLED製造工程は、前述のMOCVD法やLPE法だけでなく、MBE法を用いても同様に行なうことができる。また、GePやGeAs以外の他の化合物半導体材料にも同様に適用することができる。第3図は、

第1の実施例として先に説明したp-n接合型LEDを单一基板上に複数個配列して成るLEDアレーの平面図である。本図に示す5はp型GaP結晶、6はn型GaP結晶、7及び9は電極である(第1図(F)~第1図(I)参照)。また、p-n接合型LEDを用いてLEDをLEDアレー内に配列することにより、例えばR・G・B発光のLEDを配列することにより、カラー西像表示器を構成することも可能である。ここで、R(赤色)発光LEDとしてはGaAsPを、G(緑色)発光LEDとしてはGaPを、B(青色)発光LEDとしてはGaNを用いるのが好適である。

(結晶作型及び装置作製例2)

Arガス雰囲気中でGaAsバッファ層を種子結晶として成長させた基板(第1図(C))を、Gaの多結晶材料をGaソルベントに溶融した液相に接触させる。出発温度は1040℃であり冷却速度は1~3℃/minであり、980℃まで降下させる。

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)~第1図(I)はp-n型LEDの作製工程図、第2図はLEDフラットパネルディスプレイを示す平面図である。

1…基板、2…SiO₂膜、3…種子単結晶、4…GaAsバッファ層、5…p型GaP結晶、6…n型GaP結晶、7…Au-Ni電極、8…SiO₂膜、9…Ag-In-Zn合金電極。

特開平1-149491(11)

p型GaP成長(第1図(D))では不純物としてZnをGaP液相に $2.8 \times 10^{-3} \sim 5.4 \times 10^{-2}$ 原子%添加して成長させた。

n型GaP成長(第1図(E))ではTeをGaP液相に 1.6×10^{-2} から 3.3×10^{-1} 原子%添加して成長させた。

このように成長させたGaPのp-nダイオードを発光素子として形成する工程は、結晶作型及び装置作製例1に示したものと同一である。

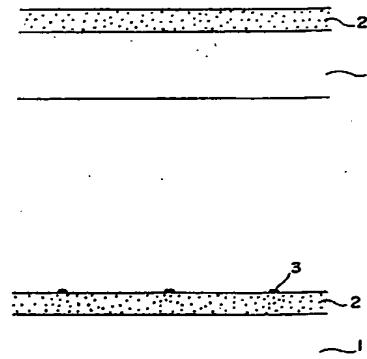
【発明の効果】

本発明によれば、任意の下地基板上の任意の位置にLED素子をハイブリッド化して作っていた大型表示デバイスなども、モノリシック構成として容易に作製することができる。

また、1次元光源あるいは2次元(面発光)光源も、モノリシック構成としたLEDアレーにより作製できるようになる。

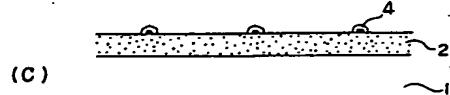
さらに、本発明によれば、セラミック等の基板上にLEDを形成することも可能となるので、製造コストの低減を図ることが可能になる。

第1図

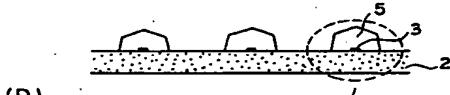


特開平1-149491 (12)

第一圖



(C)

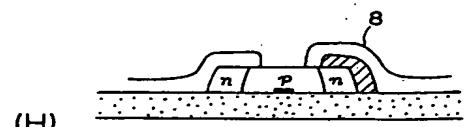


(D)

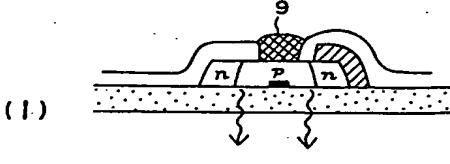
(E)



第一圖

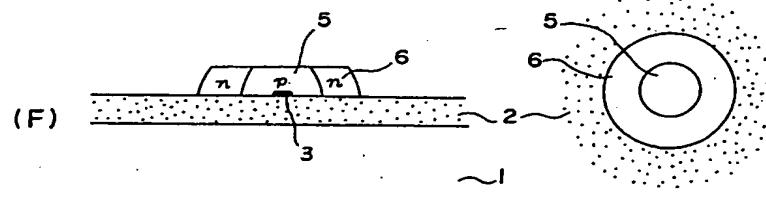


(H)

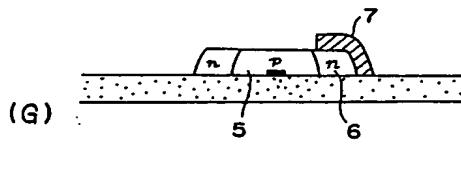


(I)

第一圖



(F)



(G)

特開平1-149491(13)

第2図

